

RUBBER COMPOSITION

Patent Number: JP1278543

Publication date: 1989-11-08

Inventor(s): YASUMOTO MASATAKA; others: 01

Applicant(s): SANSHIN KAGAKU KOGYO KK

Requested Patent: JP1278543

Application Number: JP19880108250 19880430

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L21/00; C08K5/20; C08K5/34; C08K5/36

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a rubber composition, capable of preventing characteristics of vulcanized rubber from deteriorating due to reversion, improving processing stability and enhancing productivity, by blending a metal salt compound of 2-benzamidothiophenol with a bismaleimide compound, etc., in a specific proportion.

CONSTITUTION: The objective composition obtained by blending (A) 0.1-10pts.wt. O,O'-dibenzamidodiphenyl disulfide and/or metal salt compound of 2-benzamidothiophenol expressed by formula I (Me is bi- or polyvalent metal; n is the valence of the metal) with (B) 0.5-10pts.wt. bismaleimide compound expressed by formula II [X is -(CH₂)_n-, formula III, IV or V (R is H, chlorine or alkyl; Y is -O-, -CH₂-, -S- or -SO₂; n is 2-12)], (C) 0.5-5pts.wt. one or two or more vulcanization accelerators and (D) 0.1-1.5pts.wt. sulfur and/or sulfur donor.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-278543

⑬ Int. Cl. 4

C 08 L 21/00
C 08 K 5/20
5/34
5/36

識別記号

KDH
KDM
KDN

序内整理番号

7731-4 J
7731-4 J
7731-4 J

⑭ 公開 平成1年(1989)11月8日

⑮ 発明の名称 ゴム組成物

⑯ 特願 昭63-108250

⑰ 出願 昭63(1988)4月30日

⑱ 発明者 安本 正孝 山口県柳井市大字柳井66番地の1

⑲ 発明者 池上 茂樹 山口県柳井市大字余田2973番地

⑳ 出願人 三新化学工業株式会社 山口県柳井市大字柳井150番地

明細書

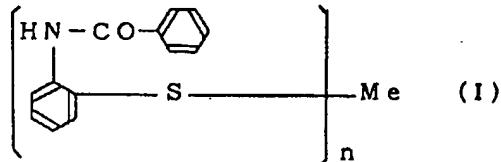
1. 発明の名称

ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(A) $\text{O}_2\text{O}'$ -ジベンズアミドジフェニルジスルフィドおよび/または

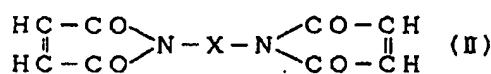
一般式 (I)



[式中、Meは2価以上の金属、nは金属の価数を表わす。]

で示される2-ベンズアミドチオフェノール金属塩化合物を0.1~1.0重量部

(B) 一般式 (II)

[式中、Xは $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、または(ここでRは水素原子、塩素原子、またはアルキル基、Yは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、nは2~12の整数を表わす。)]

で示されるビスマレイミド化合物を0.5~1.0重量部

(C) 加硫促進剤の1種または2種以上を0.5~5重量部

(D) 硫黄および/または硫黄供与体の1種以上を0.1~1.5重量部

以上(A)~(D)を含有することを特徴とするゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、改善された加硫物特性および加硫もどりを改善したゴム組成物に関するものである。

[従来の技術]

ゴム工業に要求される生産性の向上の一つとして、加工工程の合理化による時間短縮があげられ、

高温短時間加硫を行うことで解決しようとしている。通常、高温短時間加硫における加硫温度は、ゴムの種類によって異なるが、180~220℃付近である。一般に高温加硫の場合、最適加硫時間での加硫は技術的に難しい。特に厚物加硫の場合、表層部と深層部とを均一に適性加硫状態にすることは至難であって、高温加硫にて得られる加硫ゴムの表層部は、著しい物性の低下（加硫もどり）をきたす。特に天然ゴムやイソブレン系ゴムを主体とした高温加硫では、加硫もどりが激しく、加硫ゴムの物性の低下が起こる。従って、現在過加硫での物性低下を極力抑制できる加硫系の実現が切に求められているのが実情である。

従来から天然ゴムやイソブレン系ゴムの高温加硫における加硫もどり防止方法として、低硫黄加硫、過酸化物加硫、キノイド加硫、樹脂加硫、ウレタン加硫、マレイミド加硫等の加硫方法が推奨されている。しかしながら、これらの加硫方法で得られる加硫ゴムの物性、特に引張強さ、引裂強さの点で不十分であり、また、臭気（過酸化物加

報、特開昭61-166843号公報等に記載されているが、高温加硫においての加硫もどりはなお不十分で、表層部においては依然として物性の低下がみられ、安定した加硫ゴム組成物が得られないなどの欠点を有している。

【問題解決の手段】

本発明者らは、従来公知の加硫もどり防止方法にみられた上記欠点を解決するため鋭意検討した結果、o, o'-ジベンズアミドジフェニルジスルフィドおよび/または2-ベンズアミドチオフェノール金属塩化合物とビスマレイミド化合物に加硫促進剤、および硫黄および/または硫黄供与体を添加することによって、高温加硫してもゴムの加硫物特性は低下せず、加硫もどりや酸化的老化に対して大きな抵抗性を示す。また、ゴム製品使用時の高温による加硫もどり（解重合または熱安定性）が改良されるなど優れたゴム組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

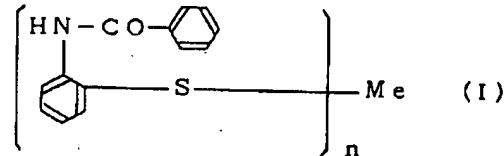
すなわち本発明は、

(A) o, o'-ジベンズアミドジフェニルジ

硫の場合）やゴムの表面に加硫剤が析出するブルーミング（無硫黄加硫の場合）が著しいことで実用面で制限されている。また、上記の加硫方法は、加硫ゴムを得る場合、熱を伴う混練り、カレンダーリング、押出成型、射出成型等の操作中に硬化し始めるスコーチ現象を起こしやすく、加工安全性で劣ることも大きな欠点である。従来のかかる欠点を改良すべく、マレイミド化合物による加硫方法が米国特許第2925407号（1960年）、米国特許第2958672号（1960年）、米国特許第2989504号（1961年），“ジャーナル オブ ジ アメリカン ケミカル ソサイアティ (Journal of the American Chemical Society) 第81巻1187頁~1190頁(1959年)”，“ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス (Journal of Applied Polymer Science) 第8巻228頁(1964年)”，“カウチウク イ レジナ (Kauchuk i Rezina) 第10号25頁(1981年)”，特開昭61-14238号公報、特開昭61-166842号公

スルフィドおよび/または

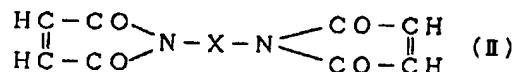
一般式 (I)



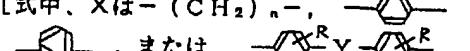
[式中、Meは2価以上の金属、nは金属の価数を表わす。]

で示される2-ベンズアミドチオフェノール金属塩化合物と

(B) 一般式 (II)



[式中、Xは-(CH2)n-, -C(=O)-, -C(=O)-C(=O)-, または



(ここでRは水素原子、塩素原子、またはアルキル基、Yは-O-, -CH2-, -S-, -S02-, nは2~12の整数を表わす。)]

で示されるビスマレイミド化合物と

(C) 加硫促進剤と

(D) 硫黄および/または硫黄供与体

からなることを特徴とするゴム組成物を提供するものである。

本発明の一般式(I)で示される2-ベンズアミドチオフェノール金属塩化合物としては、銅、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル等の2価あるいは3価の金属塩が挙げられる。

また、本発明の一般式(II)で示されるビスマレイミド化合物としては、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'- α , ω -ドデシレンビスマレイミド、N,N'-mまたはp-フェニレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルチオビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド等が挙げられる。

合ゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム(EPDM)、イソブタゴム-ソブチレン共重合ゴム(IIR)等の単独もしくは、これらを2種またはそれ以上を混合したゴム等が挙げられる。

本発明に係るゴム組成物は、上記に記載の、 α , α '-ジベンズアミドジフェニルジスルフィドおよび/または2-ベンズアミドチオフェノール金属塩化合物、ビスマレイミド化合物に加硫促進剤及び硫黄または硫黄供与体を添加することを特徴とするものである。これらの添加量はゴム100重量部に対して α , α '-ジベンズアミドジフェニルジスルフィドおよび/または2-ベンズアミドチオフェノール金属塩酸化物は0.1~1.0重量部であり、好ましくは0.5~3重量部、ビスマレイミド化合物は0.5~1.0重量部であり、好ましくは2~5重量部、加硫促進剤は0.5~5重量部であり、好ましくは2~3重量部である。硫黄及び硫黄供与体は0.1~1.5重量部である。

また、本発明の加硫促進剤としては、アルデヒドアンモニア系加硫促進剤、チオウレア系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤、トリアジン系加硫促進剤、混合加硫促進剤等が挙げられる。

また、硫黄及び硫黄供与体としては、通常のゴム用粉末硫黄、沈降性硫黄、不溶性硫黄、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジベンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジベンタメチレンチウラムヘキサスルフィド、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、4,4'-ジチオジモルホリン等が挙げられる。

また、本発明の対象となるゴムとしては、天然ゴム(NR)、ホリイソブレンゴム(IR)が主成分であるが、そのほかのゴム例えば、ポリブタジエンゴム(BR)、ステレン-ブタジエン共重

また、本発明には対象となるゴム成分に炭酸カルシウム系、シリカ系及びカーボンブラック等の充てん剤または補強剤、亜鉛華等の金属酸化物、パラフィン系、ナフテン系または芳香族系の加工油等の軟化剤、ステアリン酸等の各種高級脂肪酸、着色剤および顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤等の各種配合剤を必要に応じて添加することができる。また、従来から利用されているゴム練り用のオーブンロール、バンパリーミキサーまたは加圧ニーダー等で混合することができる。

【実施例】

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例

第1表及び第3表に示した配合処方に従って常法により混合し、ゴム組成物を得た。配合ゴムをJIS K 6300に準拠してムーニースコッチ試験を、更に、加硫挙動(加硫もどり)は、レオメータを用いて測定した。この時のゴム組成物のトルクが最大トルク(M_H)の90%に到達する

BEST AVAILABLE COPY

特開平 1-278543(4)

までの時間(分)を t' 。(90)とし、また、ゴム組成物の加硫もどりについては、最大トルクからの減少値を測定することによって評価した。また、得られた加硫曲線を第1図に示した。配合ゴム組成物の加硫試料については、J I S K 6301に準拠して引張試験をテンションメーターを用いて測定した結果を第2表及び第4表に示した。

第 1 表

配合成分	No.	比 較 例				本 発 明 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
天然ゴム (RSS #1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
HAFブラック	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
N,N'-メーテニルビススルエイド ⁽¹⁾	-	3	3	1.5	3	3	3	3	3	3	3
硫黄	2	-	0.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
サンセラー DM ⁽²⁾	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
リターダー B-C ⁽³⁾	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
DBPDS ⁽⁴⁾	-	-	-	-	1	2	3	-	1	2	3
Zn-BATP ⁽⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(1) 三新化学工業株式会社製ジベンゾチアジルジスルフィドの商品名

(2) 三新化学工業株式会社製無水フタル酸の商品名

(3) o,o'-ジベンズアミドジフェニルジスルフィド

(4) 2-ベンズアミドチオフェノールの亜鉛塩

第 2 表

試験項目	No.	例				本 明 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
△ニースコーチ試験 : M.L. 125°C		15.0	10.4	22.4	19.0	24.8	25.8	29.2	21.2	21.2	18.4
t, (分)											
レオメーター加圧試験											
M ₁ (kg/cm ²)	26.5	37.5	47.3	46.8	45.4	44.3	42.6	47.3	38.2	30.3	
t, (90) (分)	2.1	4.2	7.6	3.5	4.5	4.5	5.3	4.2	4.0	4.8	
190°C 最大トルク保持率 (20分後)	65	100	99	94	100	100	100	100	100	100	
(%)	64	99	99	93	100	100	100	100	100	100	
30分後											
M ₂ (kg·cm)	63	99	98	93	100	100	100	100	100	100	
t, (90) (分)	40分後	44.5	43.8	43.2	41.8	40.9	40.5	35.9	30.8		
200°C 最大トルク保持率 (20分後)	62	99	97	92	100	100	100	100	100	100	
(%)	61	99	97	91	100	100	100	100	100	100	
30分後											
M ₃ (kg·cm)	60	98	96	90	100	100	100	100	100	100	
t, (90) (分)											
レオメーター加圧試験 : 200°C × 5分間プレス加圧											
T ₁ (kgf/cm ²)	114	141	210	214	195	185	176	190	170	155	
E ₁ (%)	44.8	216	296	332	300	298	308	330	374	352	
M ₄₀₀ (kgf/cm ²)	32	124	120	106	115	102	95	90	70	55	
H ₅ (IIS, A)	56	66	72	72	70	70	70	70	68	60	

BEST AVAILABLE COPY

第 3 表

配合成分	例 比較例							本発明例				比較例				本発明例			
	No.	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2						
天然ゴム (RSS #1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
HAFブランク	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
N,N'-7-ジヒドロアミン	-	-	3	3	1.5	1.5	1.5	-	3	3	1.5	1.5	3	3	3	3	3	3	
硫酸	2	-	0.5	-	0.5	0.5	-	-	-	0.5	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
サンセラー M ⁽⁶⁾	-	-	2	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
サンセラー C ⁽⁶⁾	1	2	-	-	-	-	-	-	4	2	1	2	-	-	-	-	-	-	
サンセラー T ⁽⁷⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
サンセラー P ⁽⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
リターダー B-C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
DBPDS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

(5) 三新化学工業株式会社製 2-メルカバトベンゾチアゾールの商品名
 (6) 三新化学工業株式会社製 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾルスルファンアミドの商品名
 (7) 三新化学工業株式会社製 N-メチルチラムジルフィドの商品名
 (8) 三新化学工業株式会社製 N-エチルジニルシチオカルバミン酸亜鉛の商品名

(9) 三新化学工業株式会社製 N-エチル-2-エニルジニルシチオカルバミン酸亜鉛の商品名

(10) 三新化学工業株式会社製 N-エチル-2-エニルジニルシチオカルバミン酸亜鉛の商品名

(11) 三新化学工業株式会社製 N-エチル-2-エニルジニルシチオカルバミン酸亜鉛の商品名

第 4 表

試験項目	例 比較例							本発明例				比較例				本発明例			
	No.	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2						
ムニースコーチ試験: M.L., 125°C		17.5	10.9	27.9	29.7	27.9	8.2	8.5	9.1	6.0	9.8	20.9	4.5						
レオメータ-加圧試験																			
190°C	M_w (kg/cm ²)	40.7	32.8	39.5	45.6	39.4	33.5	35.4	45.0	52.2	44.4	37.4	48.7						
	t_c (90) (分)	1.8	4.7	3.4	2.4	3.3	2.0	7.5	4.8	1.8	4.1	6.1	6.8						
	最大保持率(20分後)	64	99	97	84	99	97	99	99	96	99	99	100						
	(%)	63	98	96	83	98	96	98	98	98	94	94	100						
200°C	M_w (kg/cm ²)	40.0	34.5	40.5	46.5	38.7	31.4	34.0	43.0	49.3	41.9	36.9	47.2						
	t_c (90) (分)	1.3	2.9	2.4	1.5	2.2	1.6	4.6	3.1	1.2	2.6	4.5	4.2						
	最大保持率(20分後)	61	98	95	80	91	98	97	97	92	97	100	100						
	(%)	60	95	92	78	95	88	96	96	90	96	100	100						
加成物試験: 200°C X 5分間アレス加熱																			
	T _g (kgf/cm ²)	161	192	213	206	195	203	177	226	208	220	175	221						
	E ₁ (%)	421	325	358	366	346	402	344	339	285	353	370	327						
	M ₂₀₀ (kgf/cm ²)	46	94	82	70	68	62	74	108	130	100	70	109						
	H ₆ (JIS, A)	60	66	68	72	70	64	70	74	70	70	70	70						

[発明の効果]

以上の実施例から明らかなように、本発明に係るゴム組成物は、高温加硫において、従来の加硫系で得られない加硫もどりによる加硫ゴムの特性低下が著しく防止され、加工安定性が向上し、生産性に資することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例における本発明例と比較例の関係を示すレオメータ加硫曲線である。曲線の番号は、実施例、比較例中に用いた配合の番号と一致する。

特許出願人
三新化学工業株式会社

